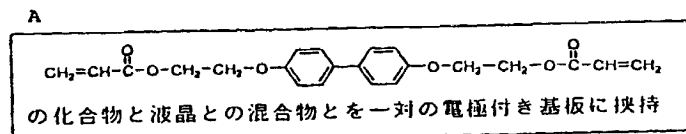




<p>(51) 国際特許分類 C09K 19/54, G02F 1/13</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/23539</p> <p>(43) 国際公開日 2000年4月27日(27.04.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05765</p> <p>(22) 国際出願日 1999年10月19日(19.10.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/298620 1998年10月20日(20.10.98) JP 特願平10/298621 1998年10月20日(20.10.98) JP 特願平10/298624 1998年10月20日(20.10.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY LTD.)(JP/JP) 〒100-8405 東京都千代田区有楽町1丁目12番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 新山 聡(NIIYAMA, Satoshi)(JP/JP) 田原慎哉(TAHARA, Shinya)(JP/JP) 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 小川利春, 外(OGAWA, Toshiharu et al.) 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54) Title: LIQUID CRYSTAL OPTICAL ELEMENT AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

(54) 発明の名称 液晶光学素子およびその製造方法



B

硬化性化合物を硬化

A ... A MIXTURE OF A COMPOUND OF THE FORMULA:

(FORMULA)

WITH A LIQUID CRYSTAL IS SANDWICHED BETWEEN A PAIR OF SUBSTRATES FITTED WITH ELECTRODES

B ... THE CURABLE COMPOUND IS CURED

(57) Abstract

A liquid crystal/cured product composite layer sandwiched between a pair of substrates fitted with transparent electrodes which is obtainable by a method comprising placing a mixture of a liquid crystal with an uncured curable compound represented by the structure: acryloyl group-(OR₁)_n-O-mesogen structure-O-(R₂O)_m-acryloyl group, wherein R₁ and R₂ are each an alkylene group having two to six carbon atoms, and n and m are each 1 to 10, between the pair of substrates, and curing the curable compound.

(57)要約

一对の透明電極付き基板間に液晶と未硬化の硬化性化合物、アクリロイル基- $(OR_1)_n-O-$ メソゲン構造部- $O-(R_2O)_m-$ アクリロイル基の構造で表される硬化性化合物(但し、 R_1 、 R_2 は炭素数2~6のアルキレン基、 n 、 m :1~10)との混合物を挟持し、硬化性化合物を硬化させて液晶/硬化物複合体層を形成する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EES	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LJ	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FR	フランス	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GDB	グレナダ	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GDE	グルジア	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BF	ベルギー	GGE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GHH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャド
BJ	ベナン	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BR	ブラジル	CN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
CA	カナダ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	ID	インドネシア	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CN	中国	IN	インド	NE	ネジエール	YC	ユーゴスラビア
CR	コスタ・リカ	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェッコ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
		KR	韓国				

明細書

液晶光学素子およびその製造方法

技術分野

本発明は、電界の印加／非印加により、素子の透過、散乱、反射状態を制御し、調光素子や表示素子、光学シャッター等に利用可能な液晶光学素子に関する。

背景技術

液晶と透明な高分子とを複合して、高分子と液晶、または液晶内部（微小領域間）の屈折率差を生じせしめた透過－散乱型の光学素子が提案された。液晶／高分子複合体素子、液晶／樹脂複合体素子あるいは分散型液晶素子などと呼ばれている。この素子は原理的に偏光板を必要としないので、光の吸収損失が少なく、かつ高い散乱性能が得られ、素子全体における光の利用効率が高いことが大きな利点となっている。

この特性を生かして、調光ガラス、光シャッター、レーザー装置および表示装置などに用いられている。電圧非印加で散乱状態、電圧印加で透明状態のものが商用化された。

さらに、従来例1（USP 5 188 760）では、液晶と重合性の液晶を用いた素子が開示された。この従来例1は、電圧非印加時において素子内の液晶と重合された液晶とが同じ配向方向を有しているため、素子をどの方向から見ても透明状態を呈する。そして、電圧印加時には、素子内の液晶の配向が電界によって制御され、液晶分子の配列方向が微小領域においてさまざまに変化することにより、素子は散乱状態を呈する。

また、カイラル剤を添加して初期配向にヘリカル構造を設けることで、コントラスト比が向上することが開示された。この素子は、「異方性ゲル」または「液晶ゲル」と呼ばれている。この従来例1ではアクリロイル基を末端に持つメソゲ

ンモノマーが使用された。

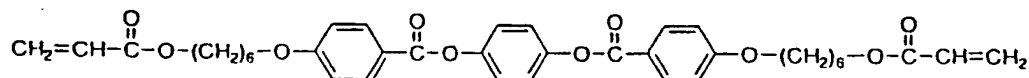
また、従来例 2（国際特許公開 WO 92/19695）にも同様の構成を持つ素子が開示された。従来例 1 と同様の動作モードであって、カイラルネマチック液晶中に微量の高分子を分散させ、電圧非印加時に透明状態、電圧印加時に散乱状態を得る。この素子は P S C T（ポリマー・スタビライズド・コレステリック・テクスチャー）と呼ばれている。この従来例 2 にもアクリロイル基を末端に持つメソゲンモノマーが開示された。

液晶と未硬化の硬化性化合物よりなる混合物を準備し、その硬化性化合物を硬化させることで液晶／硬化物複合体層を形成して得られた液晶光学素子の特性は、その液晶／硬化物複合体の構造に大きく依存する。さらに、用いる未硬化の硬化性化合物の分子構造は形成された液晶／硬化物複合体の構造に大きな影響を与える。

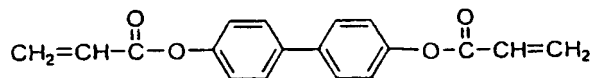
一般にビフェニル構造などのメソゲン構造を含む硬化性化合物は、両端の硬化部位が結合し、硬化した後の弾性率は大きく、かつ、得られる高分子のガラス転移温度も高いことが報告されている。

一方このことは、硬化途中の硬化性化合物の分子運動や自由体積に制限を与えるものであり、硬化過程の後期においては、硬化部位の反応性が抑制される可能性があり、硬化反応が充分行われず、または、非常に長時間の硬化時間が必要となるといった問題点が生じている。

すなわち、未硬化の硬化性化合物の構造として、従来例 1 では、式（2）の化合物が、また、従来例 2 では式（3）の化合物が例示された。



式（2）



式(3)

しかしながらこれらの化合物を単独で用いて形成した硬化物は分子構造に起因した特性を有していた。すなわち、従来例1で開示される素子においては、液晶性を有するモノマーの使用が必須要件となるため、未硬化の硬化性化合物が式(2)のように結晶性が高く剛直なメソゲン構造部を含むことから、又、従来例(2)で使用される式(3)の化合物においてはメソゲン構造部と硬化部位(この場合アクリロイル基)間の距離が短いため架橋点間分子量が小さくなることから、得られた硬化物が硬く脆くなる。また、そのために、硬化途中において未硬化部位の運動性が著しく損なわれるため、十分な硬化のためにはかなり長時間の硬化時間が必要になる、といった問題点があった。

また、従来例の液晶光学素子は、複数回の電界印加駆動により素子の電圧透過率曲線に変化が生じたり、電界印加/非印加時のコントラストもまだ低いものであった。特に、液晶/硬化物複合体層の硬化物である樹脂の物性が液晶光学素子の電気光学特性に関与し、樹脂の弾性率が高すぎたり、また脆いと、必要な駆動電圧が大きくなり、比較的低い駆動電圧レンジでは、電圧印加/非印加での透過率変化や反射率変化において十分なコントラスト比が得られないことがあった。

また、従来技術において、電圧の印加/非印加時に得られる液晶光学素子の透過率(または反射率)のコントラスト比を改良する手段として、従来例1は、その混合物にカイラル剤を添加し、硬化後の硬化性化合物の配向形態にヘリカル構造を導入しており、また、従来例2は、カイラル剤の添加によりヘリカルピッチを0.5~4 μmとしている。

しかしながら、カイラル剤の添加は素子の駆動電圧の増大させたり、素子の透明時の透過率を低下させるといった問題を引き起こすことがある。さらに、液晶と未硬化の硬化性化合物との混合物を液晶セルへ注入する場合、または、透明電極付き基板、たとえば電極付き樹脂フィルム基板間へ挟持せしめる場合に、カイラル剤を多く含有すると、注入むらや挟持むらを発生させやすいといった問題がある。

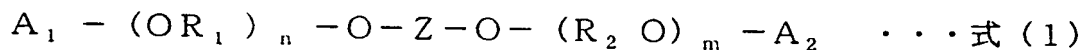
本発明では、複数回の電界印加／非印加の駆動によっても素子の電圧透過率曲線がほとんど変化せず、信頼性が高く、高いコントラストの液晶光学素子を提供する。また、容易に、かつ安定して高い歩留で液晶光学素子を製造できる製造方法を提供する。

また、例えば短かい硬化時間で製造でき、かつ、低い駆動電圧でも高コントラスト比の液晶光学素子を提供する。

さらに、カイラル剤の添加をできるだけ最小限にとどめ、かつ電圧印加／非印加時に得られる透過率特性において、高いコントラスト比を発現でき、かつ、できるだけ駆動電圧を上昇させない液晶光学素子を提供する。

発明の開示

本発明は、一对の電極付き基板間に液晶と未硬化の硬化性化合物との混合物を挟持し、少なくとも一方の電極付き基板を透明とし、前記硬化性化合物を硬化させて液晶／硬化物複合体層を形成する液晶光学素子の製造方法において、前記硬化性化合物が式(1)の化合物を含有することを特徴とする液晶光学素子の製造方法を提供する。



A_1 、 A_2 ：それぞれ独立にアクリロイル基、メタクリロイル基、グリシジル基、アリル基

R_1 、 R_2 ：それぞれ独立に炭素数2～6のアルキレン基

Z ：2価のメソゲン構造部

n 、 m ：それぞれ独立に1～10の整数

また、本発明の1つの態様において、上記の製造方法において、 Z が4，4'-ビフェニレン基または、一部または全部の水素が炭素数1～2のアルキルまたはハロゲン原子に置換された4，4'-ビフェニレン基である製造方法を提供する。

また、本発明の1つの態様において、 R_1 および R_2 がそれぞれ独立にエチレン基またはプロピレン基である製造方法を提供する。

また、本発明の1つの態様において、 A_1 および A_2 がそれぞれ独立にアクリロイル基またはメタクリロイル基である製造方法を提供する。

また、本発明の1つの態様において、 n 、 m がそれぞれ独立に1～4である製造方法を提供する。

また、本発明の1つの態様において、前記硬化性化合物が、分子量が2倍以上異なる2種の硬化性化合物を含有することを特徴とする液晶光学素子の製造方法を提供する。上記の製造方法において、分子量の異なる3種以上の化合物を用いることができ、そのなかで少なくとも2種の化合物が上記の条件を満足すればよい。

また、本発明の1つの態様において、前記硬化性化合物に、分子内にメソゲン構造部を含む硬化性化合物と、メソゲン構造部を含まない硬化性化合物をともに含有する液晶光学素子の製造方法を提供する。

また、本発明の1つの態様において、前記混合物にカイラル剤を含有させ、カイラル剤のヘリカルピッチを4 μm 以上、かつ、電極間隙の3倍以下とすることを特徴とする液晶光学素子の製造方法を提供する。このように、従来では用いられることのなかった大きなヘリカルピッチを採用することにより、高いコントラスト比と、低い駆動電圧とを両立できる。

また、上記の製造方法を用いた製造した液晶光学素子を提供する。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の液晶光学素子の製造方法の一例を示すフローチャートである。

第2図は本発明の液晶光学素子の一例の模式的断面図である。

第3図は本発明の液晶光学素子の使用の一例を示す模式図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明においては、未硬化の硬化性化合物中のメソゲン構造部と硬化部位との

間に分子運動性の高いオキシアルキレン構造を導入することで、硬化過程における硬化部位の分子運動性を向上させ、短時間の硬化反応においても、電界印加／非印加時の状態が安定で信頼性が高く、かつコントラストも高い液晶光学素子が得られる。図1に本発明の液晶光学素子の製造方法の一例のフローチャートを示す。

式(1)の硬化部位(A_1 、 A_2)としては、一般に硬化触媒とともに光硬化、熱硬化可能な上記の官能基であればいずれでもよいが、なかでも、硬化時の温度を制御できることから光硬化に適するアクリロイル基、メタクリロイル基が好ましい。

式(1)のオキシアルキレン部の R_1 および R_2 の炭素数については、その運動性から2～6が好ましく、さらに炭素数2のエチレン基の連鎖および炭素数3のプロピレン基が好ましい。

式(1)のメソゲン構造部(Z)としては、1,4-フェニレン基が2個以上連結した2価のポリフェニレンが好ましい。また、このポリフェニレン基中の一部の1,4-フェニレン基が1,4-シクロヘキシレン基で置換された2価の有機基であってもよい。

これらポリフェニレン基や2価の有機基の水素原子の一部または全部は炭素数1～2のアルキル基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基などの置換基に置換されていてもよい。好ましいZは、1,4-フェニレン基が2個連結したビフェニレン基(以下、4,4'-ビフェニレン基という。)、3個連結したターフェニレン基、およびこれらの水素原子の1～4個が炭素数1～2のアルキル基、フッ素原子、塩素原子もしくはカルボキシル基に置換された2価の有機基である。最も、好ましいZは置換基を有しない4,4'-ビフェニレン基である。

式(1)のn、mはあまり大きいと液晶との相溶性が低下するため、それぞれ独立に1～10であり、硬化後の素子特性を考慮すると1～4がさらに好ましい。

本発明においては、未硬化の硬化性化合物が、分子量が2倍以上異なる2種の硬化性化合物を含有せしめることで、硬化過程及び硬化後の樹脂の架橋点間分子

量を変化させることができる。もしくは、樹脂の結晶性を制御することができる。これらのことにより硬化過程の硬化性を向上させ、さらに、硬化後の樹脂の弾性率を調節できるため、低い駆動電圧でも高いコントラストを発現できる液晶光学素子が得られる。

未硬化時の液晶との相溶性と、硬化後の樹脂の弾性率を調節するためには、未硬化の硬化性化合物が、分子内にメソゲン構造部を含む硬化性化合物と含まない硬化性化合物とを、ともに含有することが好ましい。これは、メソゲン構造部が、未硬化時の液晶との相溶性を向上させる一方で、硬化後の樹脂の弾性率を必要以上に大きくしてしまうためである。

含有する2種の未硬化の硬化性化合物は、お互いに結合可能である方が、硬化して形成される樹脂内で、樹脂同士で相分離して、透過時または反射時のヘイズを上昇させることがなく好ましい。

架橋点間分子量を大きくして硬化時の硬化性を向上させ、硬化後の樹脂の弾性率を低下させるためには、未硬化の硬化性化合物として比較的分子量大きい硬化性化合物を用いることが好ましい。具体的には分子量1000以上の硬化性化合物が好ましい。

液晶と未硬化の硬化性化合物の混合物が硬化触媒を含有していてもよく、光硬化の場合、ベンゾインエーテル系、アセトフェノン系、フォスフィンオキサイド系などの一般に光硬化樹脂に用いられる光重合開始剤を使用できる。

熱硬化の場合は、硬化部位の種類に応じて、パーオキサイド系、チオール系、アミン系、酸無水物系などの硬化触媒を使用でき、また、必要に応じてアミン類などの硬化助剤も使用できる。

硬化触媒の含有量は、含有する未硬化の硬化性化合物の20wt%以下が好ましく、硬化後の硬化物の高い分子量や高い比抵抗が要求される場合、1~10wt%とすることがさらに好ましい。

また、電界印加/非印加時の素子のコントラストを向上させるために、液晶と未硬化の硬化性化合物の混合物にカイラル剤を添加することもできる。それにより誘起されるヘリカルピッチは、小さすぎると駆動電圧が上昇し、大きすぎると十分なコントラストが得られないため、4 μ m以上、かつ、電極間隙の3倍以下

とすることが好ましい。

ヘリカルピッチを $4\mu\text{m}$ より小さくすると、電圧非印加時の透過率が低下したり、駆動電圧が上昇するなどの問題が発生する。また、ヘリカルピッチを、液晶／樹脂複合体を挟持する一対の電極間隙の3倍より大きくすると、電圧印加時の透過率が高く、電圧印加／非印加時の透過率におけるコントラスト比が低下する。

さらに、ヘリカルピッチを $5\mu\text{m}$ より大きく、かつ、電極間隙の2倍以下にすることで、低い駆動電圧と高いコントラストのバランスを調節することが可能となる。

液晶と未硬化の硬化性化合物の混合物中の未硬化の硬化性化合物は、液晶との相溶性を向上させるために、式(1)で n 、 m の異なる複数の未硬化の硬化性化合物を含んでいてもよく、それによりさらにコントラストを改善することができる。

一方、液晶と未硬化の硬化性化合物の混合物は、混合後均質な溶液であることが好ましい。また、液晶と未硬化の硬化性化合物の混合物は、電極付き基板に挟持されるとき、液晶相を示していてもよい。

液晶と未硬化の硬化性化合物の混合物は、硬化されるとき、液晶相を示していてもよい。液晶と未硬化の硬化性化合物の混合物を挟持する電極付き基板の電極表面を直接研磨したり、樹脂の薄膜を設けそれをラビングするなどして、電極表面に液晶を配向させる機能を付与することもでき、それにより、液晶と未硬化の硬化性化合物の混合物を挟持する際のむらを低減させることもできる。

また、一対の配向処理済み基板の配向方向の組み合わせとしては、平行、直交、いずれでもよく、混合物挟持時のむらが最小となるよう角度を設定すればよい。

電極間の距離は、スペーサー等で保持することができ、間隔は $4\sim 50\mu\text{m}$ が好ましく、さらには $5\sim 30\mu\text{m}$ が好ましい。電極間隔は小さすぎるとコントラストが低下し、大きすぎると駆動電圧が上昇する。図2に本発明の液晶光学素子の模式的断面図を示す。

ガラス基板1A、1B、電極2A、2B、配向膜3A、3B、液晶／硬化物複

合体層4が備えられた液晶光学素子10である。電圧非印加で透明状態、電圧印加で散乱状態を呈する素子である。図3には本発明の液晶光学素子を自動車の窓ガラスに用いる状態を模式的に示したものである。斜め方向における透過率が高いという利点を備えている。

電極を支持する基板は、ガラス基板でも樹脂基板でもよく、またガラス基板と樹脂基板の組み合わせでもよい。また、片方がアルミニウムや誘電体多層膜の反射電極であってもよい。

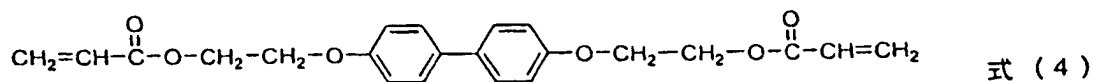
フィルム基板の場合、連続で供給される電極付き基板を2本のゴムロール等で挟み、その間に、スペーサーを含有分散させた液晶と未硬化の硬化性化合物との混合物を供給し、挟み込み、その後連続で硬化させることができるので生産性が高い。

ガラス基板の場合、電極面内に微量のスペーサーを散布し、対向させた基板の4辺をエポキシ樹脂等のシール剤で封止セルとし、2カ所以上の設けたシールの切り欠きの一方を液晶と未硬化の硬化性化合物の混合物に浸し、他方より吸引することでセル内に混合物を満たし、硬化させ液晶光学素子を得ることができる。また、真空注入法を用いることもできる。

以下、例1～7（実施例）および例A～E（比較例）について詳細に説明する。

（例1）

シアノ系ネマティック液晶（メルク社製 BL-006、誘電異方性は正）9.5部、式（4）の未硬化の硬化性化合物5部、ベンゾインイソプロピルエーテル0.15部の混合物（混合物A）を調製した。



この式（4）の化合物は、式（1）で A_1 、 A_2 がアクリロイル基で、 R_1 、 R_2 がエチレン基で、Zのメソゲン構造部が4，4'-ビフェニレン基で、n、

mがともに1である場合に相当する。

この混合物Aを、透明電極上に形成したポリイミド薄膜を一方向にラビングした一对の基板をラビング方向が直交するように対向させ、直径が $13\mu\text{m}$ の樹脂ビーズを微量散布し、この樹脂ビーズを介して、四辺に幅約 1mm で印刷したエポキシ樹脂により張り合わせて作製した液晶セルに注入した。

この液晶セルを 25°C に保持した状態で、主波長が約 365nm のHgXeランプにより、上側より $3\text{mW}/\text{cm}^2$ 、下側より同じく約 $3\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を10分間照射し、液晶光学素子を製造した。

この液晶光学素子に、矩形波 50Hz 、 50Vrms の電圧を10分印加後電圧を除去する操作を10回繰り返した。その後、 530nm を中心波長とした半値幅約 20nm の測定光源を用いた透過率測定系（光学系のF値 11.5 ）で液晶セルの透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で 79% 、 50Vrms 印加した状態で 23% であり、電圧印加時と非印加時の透過率の差は 56% であった。

(例A)

未硬化の硬化性化合物として、式(4)の化合物の代わりに、式(3)の未硬化の硬化性化合物(4,4'-ビスアクリロイルオキシビフェニル)を用いた以外は例1と同様にして液晶光学素子を得た。

この式(3)の化合物は、式(1)中で A_1 、 A_2 がアクリロイル基、Zのメソゲン構造部が4,4'-ビフェニレン基で、n、mがともに0である場合に相当する。

この液晶光学素子に例1と同様に、電圧を印加した。その後、例1と同じ測定系で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で 72% 、 50Vrms 印加した状態で 29% であり、電圧印加時と非印加時の透過率の差は 43% であった。

(例2)

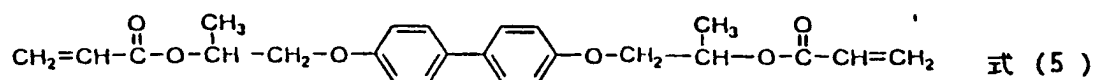
例1で調製した混合物Aに、カイラル剤(メルク社製 S-811とメルク社製 C15の重量比 $1:1$ の混合物)を $2.5\text{wt}\%$ 溶解した混合物(混合物B)を調製した。

この混合物Bを、例1と同じ液晶セルに注入し、25℃に保持した状態で、例1と同じ主波長が約365nmのHgXeランプにより、上側より3mW/cm²、下側より同じく約3mW/cm²の紫外線を3分間照射し、液晶光学素子を得た。

この液晶光学素子に矩形波50Hz、50Vrmsの電圧を10分印加後電圧を除去する操作を10回繰り返した。その後、530nmを中心波長とした半値幅約20nmの測定光源を用いた透過率測定系（光学系のF値11.5）で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で78%であり、この値を50Vrms印加した時の透過率で割ったコントラストの値は33であった。

(例3)

未硬化の硬化性化合物として、式(4)の化合物の代わりに、式(5)の未硬化の硬化性化合物を用いた以外は例2と同様にして液晶光学素子を得た。



この式(5)の化合物は、式(1)でA₁、A₂がアクリロイル基で、R₁、R₂がプロピレン基で、Zのメソゲン構造部が4,4'-ビフェニレン基で、n、mがともに1である場に相当する。

この液晶光学素子に例2と同様に電圧を印加後、同じ測定系で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で80%であり、この値を50Vrms印加した時の透過率で割ったコントラストの値は28であった。

(例B)

未硬化の硬化性化合物として、式(4)の化合物の代わりに、式(3)の化合物を用いた以外は例2と同様にして液晶光学素子を得た。この液晶光学素子に例2と同様に電圧を印加後、同じ測定系で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で61%であり、この値を50Vrms印加した時の透過率で割ったコントラストの値は17であった。

(例4)

シアノ系ネマティック液晶（メルク社製 BL-009）に、例2にて使用したカイラル剤を2.5wt%均一に溶解したものを97部、式(4)の未硬化の硬化性化合物3部、ベンゾインイソプロピルエーテル0.09部の混合物（混合物C）を調製した。

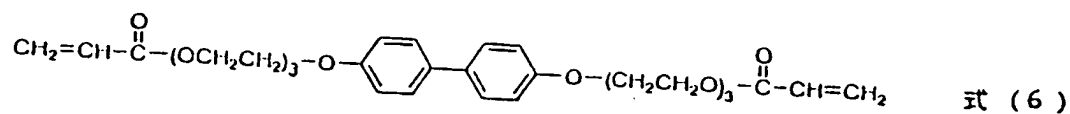
この混合物Cを、例1と同じ液晶セルに注入し、25℃に保持した状態で、例1と同じ主波長が約365nmのHgXeランプにより、上側より3mW/cm²、下側より同じく約3mW/cm²の紫外線を30分間照射し、液晶光学素子を得た。

この液晶光学素子に矩形波50Hz、20Vrmsの電圧を10分印加後電圧を除去する操作を10回繰り返した。その後、530nmを中心波長とした半値幅約20nmの測定光源を用いた上記と同様の透過率測定系で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で82%であり、この値を20Vrms印加した時の透過率で割ったコントラストの値は11であった。

さらに、この液晶光学素子に矩形波50Hz、30Vrmsの電圧を10分印加後電圧を除去する操作を10回繰り返した後、同様に透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で82%であり、この値を30Vrms印加した時の透過率で割ったコントラストの値は40であった。

(例5)

シアノ系ネマティック液晶（メルク社製 BL-009）に、例2にて使用したカイラル剤を2.5wt%均一に溶解したものを97部、式(4)の未硬化の硬化性化合物2部、式(6)の未硬化の硬化性化合物1部、ベンゾインイソプロピルエーテル0.09部の混合物（混合物D）を調製した。



この式(6)の化合物は、式(1)でA₁、A₂がアクリロイル基でR₁、R

2 がエチレン基で、Zのメソゲン構造部が4、4'-ビフェニレン基でn、mが3の場合に相当する。

この混合物Dを、例1と同じ液晶セルに注入し、25℃に保持した状態で、例1と同じ主波長が約365nmのHgXeランプにより、上側より3mW/cm²、下側より同じく約3mW/cm²の紫外線を30分間照射し、液晶光学素子を得た。

この液晶光学素子に矩形波50Hz、20Vrmsの電圧を10分印加後電圧を除去する操作を10回繰り返した。その後、530nmを中心波長とした半値幅約20nmの測定光源を用いた、上記と同様の透過率測定系で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で82%であり、この値を20Vrms印加した時の透過率で割ったコントラストの値は28であった。

(例C)

未硬化の硬化性化合物として、式(4)の化合物の代わりに、式(3)の化合物を用いた以外は例4と同様にして液晶光学素子を得た。この液晶光学素子に矩形波50Hz、20Vrmsの電圧を10分印加後電圧を除去する操作を10回繰り返した。

その後、530nmを中心波長とした半値幅約20nmの測定光源を用いた上記と同様の透過率測定系で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で57%であり、この値を20Vrms印加した時の透過率で割ったコントラストの値は10であった。

さらに、この液晶光学素子に矩形波50Hz、30Vrmsの電圧を10分印加後電圧を除去する操作を10回繰り返した。その後、上記と同様に透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で49%であり、この値を30Vrms印加した時の透過率で割ったコントラストの値は6であった。

(例6)

シアノ系ネマティック液晶(メルク社製 BL-006)65部に、カイラル剤(メルク社製 R-811とメルク社製 CB15の重量比1:1の混合物)を35部、式(4)の未硬化の硬化性化合物3.1部、ベンゾインイソプロピルエーテル0.09部の混合物Eを調製した。

この混合物Eを、例1と同じ液晶セルに注入し、25℃に保持した状態で、例1と同じ主波長が約365nmのHgXeランプにより、上側より $3\text{mW}/\text{cm}^2$ 、下側より同じく約 $3\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を30分間照射し、液晶光学素子を得た。

この液晶光学素子に矩形波50Hz、50Vrmsの電圧を10分印加後電圧を除去する操作を10回繰り返した。その後、530nmを中心波長とした半値幅約20nmの測定光源を用いた反射率測定系（光学系のF値8.2）において、光をほぼ反射しない黒い紙の上に液晶光学素子を載せて反射率を測定したところ、電圧を印加しないときが23%、50Vrms印加したときが8%であり、電圧印加時と非印加時との反射率の差は15%であった。

(例D)

未硬化の硬化性化合物として、式(4)の化合物の代わりに、式(3)の化合物を用いた以外は例6と同様にして液晶光学素子を得た。この液晶光学素子に例5と同様に電圧を印加後、同じ測定系で反射率を測定したところ、電圧を印加しないときが16%、50Vrms印加したときが9%であり、電圧印加時と非印加時との反射率の差は7%であった。

(例7)

誘電異方性が負であるネマティック液晶($T_c = 98^\circ\text{C}$ 、 $\Delta\epsilon = -5.6$ 、 $\Delta n = 0.220$)95部、式(4)で示される未硬化の硬化性化合物5部、ベンゾインイソプロピルエーテル0.15部の混合物(混合物F)を調製した。

この混合物Fを、透明電極上に垂直配向用ポリイミド薄膜を形成した一対の基板をポリイミド薄膜が対向するように、微量の6 μm の樹脂ビーズを介して、四辺に幅約1mmで印刷したエポキシ樹脂により張り合わせて作製した液晶セルに注入した。

このセルを25℃に保持した状態で、主波長が約365nmのHgXeランプにより、上側より $3\text{mW}/\text{cm}^2$ 、下側より同じく約 $3\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を10分間照射し、液晶光学素子を得た。

この液晶光学素子に矩形波50Hz、30Vrmsの電圧を10分印加後電圧を除去する操作を10回繰り返した。

その後、530nmを中心波長とした半値幅約20nmの測定光源を用いた透過率測定系（光学系のF値11.5）で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で86%、50Vrms印加した状態で24%であり、電圧印加時と非印加時の透過率の差は62%であった。

（例E）

未硬化の硬化性化合物として、式（4）の化合物の代わりに、式（3）の化合物を用いた以外は例7と同様にして液晶光学素子を得た。この液晶光学素子に例7と同様に電圧を印加後、同じ測定系で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で64%、30Vrms印加した状態で20%であり、電圧印加時と非印加時との透過率の差は44%であった。次の表1に各例の結果をまとめて示す

【表1】

例	主な使用材料	条件	T _{-VON}	T _{-VOFF}	ΔT	CR
1	式（4）	後	79%	23%	56%	
2	式（4）+カイラル剤		78%	約2%		3.3
3	式（5）+カイラル剤		80%	約3%		2.8
4	式（4）+カイラル剤	20Vrms	82%	約7%		1.1
		30Vrms	82%	約2%		4.0
5	式（4）+式（6）+カイラル剤		82%	約3%		2.8
6	式（4）+カイラル剤	反射型	23%	8%	15%	
7	式（4）+Δεが負		86%	24%	62%	
A	式（3）		72%	29%	43%	
B	式（3）+カイラル剤		61%	約4%		1.7
C	式（3）+カイラル剤	20Vrms	57%	約6%		1.0
		30Vrms	49%	約8%		6
D	式（3）+カイラル剤	反射型	16%	9%	7%	
E	式（3）+Δεが負		64%	20%	44%	
注	CRはコントラスト比、ΔTはT _{-VON} とT _{-VOFF} の差					

次に例8～11により、未硬化の硬化性化合物が、分子量が2倍以上異なる2種の硬化性化合物を含有せしめることの効果について説明する。例8、10はこの効果がある場合、例9、11はこの効果がない場合である

(例8)

シアノ系ネマティック液晶(メルク社製 BL-009)94.6部、カイラル剤(メルク社製 S-811とメルク社製 C15の重量比1:1の混合物)2.4部、分子量382である式(4)の硬化性化合物2.5部、分子量1500以上であるウレタンアクリレートオリゴマー(UCB社製 EB-270)0.5部、ベンゾインイソプロピルエーテル0.09部の混合物(混合物A)を調製した。

この混合物Aを、透明電極上に形成したポリイミド薄膜を一方向にラビングした一对の基板をラビング方向が直交するように対向させ、微量の直径13 μ mの樹脂ビーズを介して、四辺に幅約1mmで印刷したエポキシ樹脂により張り合わせて作製した液晶セルに注入した。

この液晶セルを25 $^{\circ}$ Cに保持した状態で、主波長が約365nmのHgXeランプにより、上側より3mW/cm²、下側より同じく約3mW/cm²の紫外線を10分間照射し、液晶光学素子を得た。

この液晶光学素子に矩形波50Hz、20Vrmsの電圧を10分印加後電圧を除去する操作を10回繰り返した。その後、530nmを中心波長とした半値幅約20nmの測定光源を用いた透過率測定系(光学系のF値11.5)で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で83%、この値を20Vrms印加したときの透過率で割ったコントラスト比の値は31であった。

(例9)

未硬化の硬化性化合物として式(4)の化合物のみを用いた以外は例8と同様にして液晶光学素子を得た。この液晶光学素子に例8と同様に電圧を印加後、同じ測定系で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で83%、この値を20Vrms印加したときの透過率で割ったコントラスト比の値は11であった。

(例10)

例8で調製した混合物Aを例8と同じ液晶セルに注入し、25℃に保持した状態で、例8と同様にして紫外線を3分間照射し、液晶光学素子を得た。

この液晶光学素子に矩形波50Hz、20V rmsの電圧を10分印加後、電圧を除去する操作を10回繰り返した。その後、530nmを中心波長とした半値幅約20nmの測定光源を用いた透過率測定系（光学系のF値11.5）で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で79%、この値を20V rms印加したときの透過率で割ったコントラスト比の値は43であった。

（例11）

未硬化の硬化性化合物として式（4）の化合物のみを用いた以外は例10と同様にして液晶光学素子を得た。

この液晶光学素子に例10と同様に電圧を印加後、同じ測定系で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で81%、この値を20V rms印加した時の透過率で割ったコントラスト比の値は12であった。

さらに、前記混合物にカイラル剤を含有させ、カイラル剤のヘリカルピッチを4μm以上、かつ、電極間隙の3倍以下とすることの効果について例12～19を用いて説明する。例12、13、16、17、はこの効果がある場合、例14、15、18、19はこの効果がない場合である。

（例12）

混合物A100部に、カイラル剤（メルク社製 S-811とメルク社製 C15の重量比1：1の混合物、以後カイラル剤A）3.5部を均一に溶解した混合物を調製した（混合物H）。そして、ヘリカルピッチ測定用のくさびセルに注入してピッチを測定したところ、そのヘリカルピッチは5.1μmであった。

この混合物Hを、透明電極上に形成したポリイミド薄膜を一方向にラビングした一对の基板を、ラビング方向が直交するように対向させ、微量の直径13μmの樹脂ビーズを介して、四辺に幅約1mmで印刷したエポキシ樹脂により張り合わせて作製した液晶セルに注入した。

このセルを25℃に保持した状態で、主波長が約365nmのHgXeランプにより、上側より3mW/cm²、下側より同じく約3mW/cm²の紫外線を10分間照射し、液晶光学素子を形成した。

この液晶光学素子に矩形波 50 Hz、50 V r m s の電圧を 10 分印加後電圧を除去する操作を 10 回繰り返した。その後、530 nm を中心波長とした半値幅約 20 nm の測定光源を用いた透過率測定系（光学系の F 値 11.5）で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で 78%、この値を 50 V r m s 印加したときの透過率で割ったコントラスト比の値は 2.3 であった。

この液晶光学素子の電圧印加しないときの透過率を 100%、50 V r m s の電圧を印加したときの透過率を 0% としたときに、50% を示す印加電圧、すなわち 5 割の透過率変化を示すときの印加電圧の値 (V_{50}) は、2.3 V r m s であった。

(例 1.3)

例 1.2 の混合物 A を 100 部に、同じく例 1.2 のカイラル剤 A を 1.5 部を均一に溶解して混合物を調製した（混合物 I）。例 1.2 と同様に、ヘリカルピッチ測定用のくさびセルに注入してピッチを測定したところ、そのヘリカルピッチは 10.8 μ m であった。

この混合物 I を例 1.2 で使用したものと同様の構成の液晶セルに注入し、25 $^{\circ}$ C で同様に紫外線を照射して未硬化の硬化性化合物を硬化させて液晶光学素子を形成した。

この液晶光学素子に矩形波 50 Hz、50 V r m s の電圧を 10 分印加後電圧を除去する操作を 10 回繰り返した。その後、例 1.2 と同じ透過率測定系で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で 81%、この値を 50 V r m s 印加したときの透過率で割ったコントラスト比の値は 2.3 であり、 V_{50} は 1.9 V r m s であった。

(例 1.4)

例 1.2 の混合物 A にカイラル剤を添加せず、例 1.2 で使用したものと同一構成の液晶セルに注入し、25 $^{\circ}$ C で同様に紫外線を照射して未硬化の硬化性化合物を硬化させて液晶光学素子を得た。

この液晶セルは配向方向を直交させてあるため、混合物 A はセルに注入された状態では、見かけ上、セルの電極間距離の約 4 倍のヘリカルピッチを呈する。

この液晶光学素子に矩形波 50 Hz、50 V r m s の電圧を 10 分印加後電圧

を除去する操作を10回繰り返した。その後、例1.2と同じ透過率測定系で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で79%、この値を50V rms印加したときの透過率で割ったコントラスト比の値は3.2であり、 V_{50} は18であった。

(例15)

例12の混合物Aを100部に、例12のカイラル剤Aを7.5部を均一に溶解して混合物を調製した(混合物J)。例12と同様に、ヘリカルピッチ測定用のくさびセルに注入してピッチを測定したところ、そのヘリカルピッチは2.4 μ mであった。

この混合物Jを例12で使用したのと同じ構成の液晶セルに注入し、25 $^{\circ}$ Cで紫外線を同様に照射して未硬化の硬化性化合物を硬化させて液晶光学素子を形成した。

この液晶光学素子に矩形波50Hz、50V rmsの電圧を10分印加後電圧を除去する操作を10回繰り返した。その後、例12と同じ透過率測定系で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で73%、この値を50V rms印加したときの透過率で割ったコントラスト比の値は1.3であり、 V_{50} は3.1であった。

(例16)

例12の混合物Aを100部に、カイラル剤(メルク社製 R-811とメルク社製 CB15の重量比1:1の混合物、以後カイラル剤B)2部を均一に溶解して混合物を調製した(混合物K)。ヘリカルピッチ測定用のくさびセルに注入してピッチを測定したところ、そのヘリカルピッチは5.7 μ mであった。

この混合物Kを例12で使用したのと同じ構成の液晶セルに注入し、25 $^{\circ}$ Cで例12と同様にして紫外線を1分間を照射して未硬化の硬化性化合物を硬化させて液晶光学素子を形成した。

この液晶光学素子に矩形波50Hz、50V rmsの電圧を10分印加後電圧を除去する操作を10回繰り返した。その後、例12と同じ透過率測定系で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で81%、この値を50V rms印加したときの透過率で割ったコントラストの値は3.1であり、 V_{50} は2.2V rms

sであった。

(例17)

例12の混合物Aを100部に、同じく例16のカイラル剤Bを0.5部を均一に溶解して混合物を調製した(混合物L)。例12と同様に、ヘリカルピッチ測定用のくさびセルに注入してピッチを測定したところ、そのヘリカルピッチは21 μ mであった。

この混合物Lを例12で使用したものと同様の液晶セルに注入し、25 $^{\circ}$ Cで例16と同様にして紫外線を照射して未硬化の硬化性化合物を硬化させて液晶光学素子を得た。

この液晶光学素子に矩形波50Hz、50Vrmsの電圧を10分印加後電圧を除去する操作を10回繰り返した。その後、例12と同じ透過率測定系で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で80%、この値を50Vrms印加したときの透過率で割ったコントラスト比の値は1.4であり、 V_{50} は1.7Vrmsであった。

(例18)

例12の混合物Aにカイラル剤を添加せず、例12で使用したものと同様の構成の液晶セルに注入し、25 $^{\circ}$ Cで例16と同様に紫外線を照射して未硬化の硬化性化合物を硬化させて液晶光学素子を得た。

この液晶セルは配向方向を直交させたセルであるため、混合物Aはセルに注入された状態では、見かけ上、セルの電極間距離の約4倍のヘリカルピッチを呈する。

この液晶光学素子に矩形波50Hz、50Vrmsの電圧を10分印加後電圧を除去する操作を10回繰り返した。その後、例12と同じ透過率測定系で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で78%、この値を50Vrms印加したときの透過率で割ったコントラストの値は3.9であり、 V_{50} は1.0Vrmsであった。

(例19)

例12の混合物Aを100部に、同じく例16のカイラル剤Bを4部を均一に溶解して混合物を調製した(混合物M)。例12と同様に、ヘリカルピッチ測定

用のくさびセルに注入してピッチを測定したところ、そのヘリカルピッチは3.0 μm であった。

この混合物Mを例12で使用したものと同様の液晶セルに注入し、25°Cで例16と同様に紫外線を照射して未硬化の硬化性化合物を硬化させて液晶光学素子を形成した。

この液晶光学素子に矩形波50 Hz、50 V rmsの電圧を10分印加後電圧を除去する操作を10回繰り返した。その後、例12と同じ透過率測定系で透過率を測定したところ、電圧を印加しない状態で79%、この値を50 V rms印加した時の透過率で割ったコントラストの値は25であり、 V_{50} は28 V rmsであった。

産業上の利用可能性

本発明の液晶光学素子は、透明時の透過率が高く、電界の印加／非印加時の透過率差やコントラストが高いため、透明時に高い光の透過性が要求される調光ガラスや光シャッター等に好適である。

反射型の液晶光学素子とした場合も電圧非印加時の反射率が高く、電界の印加／非印加時のコントラストを高くできる。

また、液晶光学素子への電界の印加／非印加時操作の繰り返しによる素子の電圧-透過率曲線または電圧-反射率曲線の変動が小さいため、信頼性の高い液晶光学素子を提供することができる。

特に、前記硬化性化合物が、分子量が2倍以上異なる2種の硬化性化合物を含有することにより、用いる硬化性化合物の硬化性が高いため、電界の印加／非印加時の透過率や反射率におけるコントラストが高い液晶光学素子を短かい硬化時間で作製することができるので生産性が高い。

また、硬化した樹脂の架橋点間分子量や弾性率を制御できるために、低い駆動電圧でも高コントラスト比を示す液晶光学素子が得られる。

さらに、混合物にカイラル剤を含有させ、カイラル剤のヘリカルピッチを4 μm 以上、かつ、電極間隙の3倍以下とすることにより、低い駆動電圧で動作させ

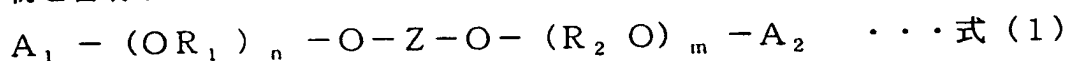
ることが可能で、かつ、電界の印加／非印加時の透過率におけるコントラスト比が高い液晶光学素子が得られる。

また、素子の透明時の透過率が高く、また、注入工程や狭持工程に由来する透明時のむらを小さくできるため、高品位の調光ガラスや光シャッター等に好適な液晶光学素子を提供することができる。

さらに、駆動電圧を大きく上昇させずに、低電圧でコントラスト比を大きく改善できるので表示素子に用いることもできる。

請求の範囲

1. 少なくとも一方が透明な一对の電極付き基板間に液晶と未硬化の硬化性化合物との混合物を挟持し、前記硬化性化合物を硬化させて液晶/硬化物複合体層を形成する液晶光学素子の製造方法において、前記硬化性化合物が式(1)の化合物を含有することを特徴とする液晶光学素子の製造方法。



A_1 、 A_2 ：それぞれ独立にアクリロイル基、メタクリロイル基、グリシジル基、アリル基

R_1 、 R_2 ：それぞれ独立に炭素数2～6のアルキレン基

Z：2価のメソゲン構造部

n、m：それぞれ独立に1～10の整数

2. Zが4, 4'-ビフェニレン基または、一部または全部の水素が炭素数1～2のアルキルまたはハロゲン原子に置換された4, 4'-ビフェニレン基である請求項1に記載の液晶光学素子の製造方法。

3. R_1 および R_2 がそれぞれ独立にエチレン基またはプロピレン基である請求項1または2に記載の液晶光学素子の製造方法。

4. A_1 および A_2 がそれぞれ独立にアクリロイル基またはメタクリロイル基である請求項1、2または3に記載の液晶光学素子の製造方法。

5. n、mがそれぞれ独立に1～4である請求項1、2、3または4に記載の液晶光学素子の製造方法。

6. 前記硬化性化合物が、分子量が2倍以上異なる2種の硬化性化合物を含有することを特徴とする液晶光学素子の製造方法。

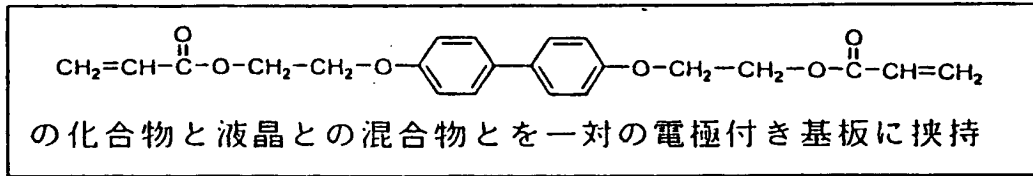
7. 前記硬化性化合物に、分子内にメソゲン構造部を含む硬化性化合物と、メソゲン構造部を含まない硬化性化合物をともに含有する請求項6に記載の液晶光学素子の製造方法。
8. 前記2種の硬化性化合物が、互いに結合可能な硬化部位を有する請求項6または7に記載の液晶光学素子の製造方法。
9. 分子量1000以上の硬化性化合物を含有する請求項6、7または8に記載の液晶光学素子の製造方法。
10. 前記混合物にカイラル剤を含有する請求項1~9のいずれか1項に記載の液晶光学素子の製造方法。
11. 前記混合物にカイラル剤を含有させ、カイラル剤のヘリカルピッチを4 μ m以上、かつ、電極間隙の3倍以下とする請求項1~9のいずれか1項に記載の液晶光学素子の製造方法
12. 電極間隙が4~50 μ mである請求項11に記載の液晶光学素子の製造方法。
13. ヘリカルピッチを5 μ m以上、かつ、電極間隙の2倍以下とする請求項11または12に記載の液晶光学素子の製造方法。
14. 前記混合物に微量の硬化触媒を含有する請求項1~13のいずれか1項に記載の液晶光学素子の製造方法。
15. 式(1)の化合物であって、n、mが異なる複数の化合物を組み合わせて用いる請求項1~14のいずれか1項に記載の液晶光学素子の製造方法。

16. 請求項1～15のいずれか1項に記載の製造方法で製造した液晶光学素子



1/1

第1図

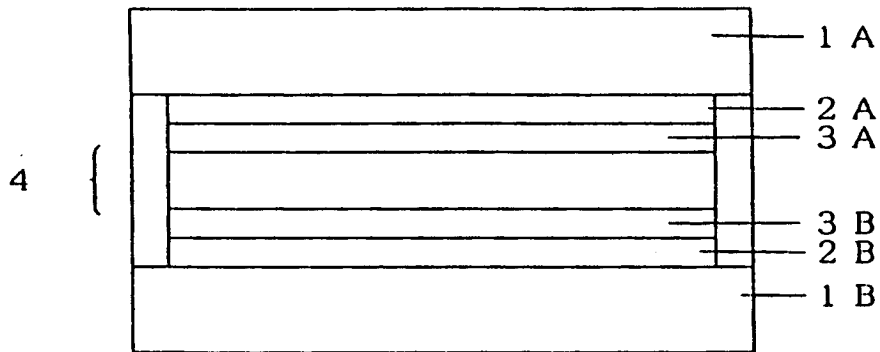


↓

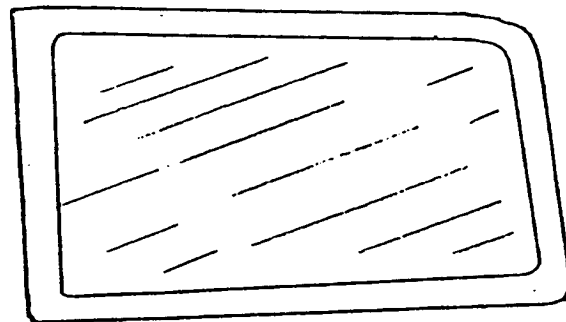
硬化性化合物を硬化

第2図

10
↓



第3図





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05765

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C09K19/54, G02F1/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C09K19/54, G02F1/13

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
REGISTRY (STN), CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO, 94/8268, A1 (Merck Patent GmbH), 14 April, 1994 (14.04.94), & JP, 7-501850, A & EP, 615630, A1 & US, 5543075, A	1-5, 14-16 10-13
X Y	WO, 93/22397, A1 (Merck Patent GmbH), 11 November, 1993 (11.11.93) & JP, 6-507987, A & EP, 591508, A1 & US, 5871665, A	1-5, 14-16 10-13
Y	US, 5674576, A (Nippon Electric Co.), 07 October, 1997 (07.10.97) & JP, 8-92561, A	10-13
A	JP, 2-89023, A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.), 29 March, 1990 (29.03.90), Claims (Family: none)	1-16
A	JP, 1-272551, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 31 October, 1989 (31.10.89), Claims (Family: none)	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 January, 2000 (05.01.00)

Date of mailing of the international search report
18 January, 2000 (18.01.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C09K19/54, G02F1/13		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C09K19/54, G02F1/13		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
REGISTRY (STN), CA (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO, 94/8268, A1 (Merck Patent G. m. b. h.) 14. 4月. 1994 (14. 04. 94) & JP, 7-501850, A&EP, 615630, A1&US, 5543075, A	1-5, 14-16 10-13
X Y	WO, 93/22397, A1 (Merck Patent G. m. b. h.) 11. 11月. 1993 (11. 11. 93) & JP, 6-507987, A&EP, 591508, A1&US, 5871665, A	1-5, 14-16 10-13
Y	US, 5674576, A (Nippon Electric Co.) 7. 10月. 1997 (07. 10. 97) & JP, 8-92561, A	10-13
A	JP, 2-89023, A (大日本インキ化学工業株式会社) 29. 3月. 1990 (29. 03. 90)、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
A	JP, 1-272551, A (大日本印刷株式会社) 31. 10月. 1989 (31. 10. 89)、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	05. 01. 00	国際調査報告の発送日
		18.01.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 渡辺 陽子 印
		4 V 9 2 7 9
		電話番号 03-3581-1101 内線 3483



•
•
•

•
•
•